

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-025005

(43)Date of publication of application : 28.01.1992

(51)Int.Cl.

H01G 4/12  
C04B 35/46  
C04B 35/49  
H01G 4/12

(21)Application number : 02-125811

(71)Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.1990

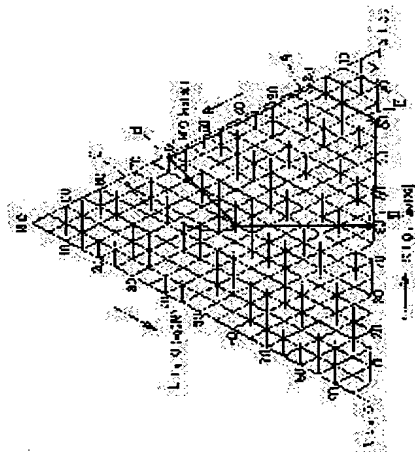
(72)Inventor : KISHI HIROSHI  
SAITO HIROSHI  
FUJII OSAMU  
SHIZUNO HISAMITSU

## (54) PORCELAIN CAPACITOR AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

### (57)Abstract:

PURPOSE: To markedly improve relative permittivity and to make a porcelain capacitor small-sized and a large capacitance by a method of specifying the composition of a dielectric porcelain composition comprising a dielectric layer of a porcelain capacitor.

CONSTITUTION: A fundamental component is  $[(Ba1-XCaX)O]K(Ti1-Y-ZZrYR2)O2-Z/2$ , and additive components are, in an triangular figure in which composition ranges of  $Li_2O$ ,  $SiO_2$  and  $MO$  are shown in mol%, in a range enclosed by five straight lines linking in the following order: a first point A showing a composition of  $Li_2O$  1mol%,  $SiO_2$  80mol%, and  $MO$  19mol%; a second point B showing a formation of  $Li_2O$  1mol%,  $SiO_2$  39mol%, and  $MO$  60mol%; a third point C showing a composition of  $Li_2O$  30mol%,  $SiO_2$  30mol%, and  $MO$  40mol%; a fourth point D showing a composition of  $Li_2O$  50mol%,  $SiO_2$  50mol%, and  $MO$  0mol%; and a fifth point E showing a composition of  $Li_2O$  20mol%,  $SiO_2$  80mol%, and  $MO$  0mol%.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-25005

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月28日

H 01 G 4/12

4 1 5

7135-5E

C 04 B 35/46

D

8821-4G

H 01 G 4/12

4 1 8

Z

8821-4G

7135-5E

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 15 頁)

⑯ 発明の名称 磁器コンデンサ及びその製造方法

⑰ 特 願 平2-125811

⑱ 出 願 平2(1990)5月16日

⑲ 発 明 者 岸 弘 志 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 斎 藤 博 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 藤 井 理 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 静 野 寿 光 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 太陽誘電株式会社 東京都台東区上野6丁目16番20号  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 崔田 法明

明 細 書

 $0.002 \leq z \leq 0.04$ 

## 1. 発明の名称

 $1.00 \leq k \leq 1.04$ 

磁器コンデンサ及びその製造方法

を満足する数値)であり、

## 2. 特許請求の範囲

前記添加成分がLi<sub>2</sub>OとSiO<sub>2</sub>とMO(但し、MOはBaO、SrO、CaO、MgO及びZnOから選択された1種または2種以上の酸化物)からなり、

1. 誘電体磁器組成物からなる誘電体磁器層と、この誘電体磁器層を挟持している少なくとも2以上の内部電極とを備えた磁器コンデンサにおいて、

前記Li<sub>2</sub>Oと前記SiO<sub>2</sub>と前記MOとの組成範囲が、これらの組成をモル%で示す三角図において、

前記誘電体磁器組成物が、100.0重量部の基本成分と、0.2~5.0重量部の添加成分との混合物を焼成したものからなり、

前記Li<sub>2</sub>Oが1モル%、前記SiO<sub>2</sub>が80モル%、前記MOが19モル%の組成を示す第1の点Aと、

前記基本成分が、

前記Li<sub>2</sub>Oが1モル%、前記SiO<sub>2</sub>が39モル%、前記MOが60モル%の組成を示す第2の点Bと、

$\{[Ba_{1-x}Ca_x]O\}_n(Ti_{1-y-z}Zr_yR_z)_mO_{2n+m}$   
 (但し、Rは、Sc、Y、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、Tb、Tm及びLuから選択された1種または2種以上の元素、

前記Li<sub>2</sub>Oが30モル%、前記SiO<sub>2</sub>が30モル%、前記MOが40モル%の組成を示す第3の点Cと、

x、y、z、kは、

前記Li<sub>2</sub>Oが50モル%、前記SiO<sub>2</sub>が、 $0 \leq x \leq 0.27$  $0.05 \leq y \leq 0.28$

## 特開平 4-25005(2)

50モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第4の点Dと、

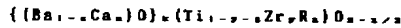
前記Li<sub>2</sub>Oが20モル%、前記SiO<sub>2</sub>が80モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第5の点Eと

をこの順に結ぶ5本の直線で囲まれた領域内にあることを特徴とする磁器コンデンサ。

2. 未焼結の磁器粉末からなる混合物を調製する工程と、前記混合物からなる未焼結磁器シートを形成する工程と、前記未焼結磁器シートを少なくとも2以上の導電性ペースト膜で挟持させた積層物を形成する工程と、前記積層物を非酸化性雰囲気中において熱処理する工程と、前記熱処理を受けた積層物を酸化性雰囲気中において熱処理する工程とを備え、

前記未焼結の磁器粉末からなる混合物が、100.0重量部の基本成分と、0.2~5重量部の添加成分とからなり、

前記基本成分が、



3

39モル%、前記MOが60モル%の組成を示す第2の点Bと、

前記Li<sub>2</sub>Oが30モル%、前記SiO<sub>2</sub>が30モル%、前記MOが40モル%の組成を示す第3の点Cと、

前記Li<sub>2</sub>Oが50モル%、前記SiO<sub>2</sub>が50モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第4の点Dと、

前記Li<sub>2</sub>Oが20モル%、前記SiO<sub>2</sub>が80モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第5の点Eと

をこの順に結ぶ5本の直線で囲まれた領域内にあることを特徴とする磁器コンデンサの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は、誘電体磁器層を少なくとも2以上の内部電極で挟持してなる単層または積層構造の磁器コンデンサ及びその製造方法に関するものである。

5

(但し、Rは、Sc、Y、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、Tb、Tm及びLuから選択された1種または2種以上の元素、

x、y、z、kは、

$$0 \leq x \leq 0.27$$

$$0.05 \leq y \leq 0.26$$

$$0.002 \leq z \leq 0.04$$

$$1.00 \leq k \leq 1.04$$

を満足する数値)であり、

前記添加成分がLi<sub>2</sub>OとSiO<sub>2</sub>とMO(但し、MOはBaO、SrO、CaO、MgO及びZnOから選択された1種または2種以上の酸化物)からなり、

前記Li<sub>2</sub>Oと前記SiO<sub>2</sub>と前記MOとの組成範囲が、これらの組成をモル%で示す三角図において、

前記Li<sub>2</sub>Oが1モル%、前記SiO<sub>2</sub>が80モル%、前記MOが19モル%の組成を示す第1の点Aと、

前記Li<sub>2</sub>Oが1モル%、前記SiO<sub>2</sub>が

4

## [従来の技術]

積層磁器コンデンサは、誘電体磁器原料粉末からなる未焼結磁器シート(グリーンシート)に導電性ペーストを所望パターンで印刷し、これを複数枚積み重ねて圧着し、酸化性雰囲気中において1300℃~1600℃で焼成させて製造されている。

この焼成により、前記未焼結磁器シートは誘電体磁器層となり、前記導電性ペーストは内部電極となる。

ところで、従来、前記導電性ペーストとしては白金またはパラジウム等の貴金属を主成分とするものが使用されていた。

これは、導電性ペーストとして白金またはパラジウム等の貴金属を主成分とするものを使用すれば、酸化性雰囲気中において1300℃~1600℃という高温で焼成させても、導電性ペーストを酸化させることなく、所望の内部電極に変性させることができるからである。

しかし、白金やパラジウム等の貴金属は高価で

6

## 特開平 4-25005(3)

あるため、必然的に積層磁器コンデンサがコスト高になるという問題があった。

この問題を解決することができるものとして、本件出願人に係る特公昭60-20851号公報には、 $\{(Ba, Ca, Sr)_x(Ti, Zr, Hf)_y\}O_3$  からなる基本成分と、 $Li_2O$  と  $SiO_2$  と  $MO$  (但し、 $MO$  は  $BaO$ 、 $CaO$  及び  $SrO$  から選択された1種または2種以上の酸化物) からなる添加成分とを含む誘電体磁器組成物が開示されている。

また、特開昭61-147404号公報には、 $\{(Ba, Ca, Sr)_x(Ti, Zr, Hf)_y\}O_3$  からなる基本成分と、 $B_2O_3$  と  $SiO_2$  と  $Li_2O$  からなる添加成分とを含む誘電体磁器組成物が開示されている。

また、特開昭61-147405号公報には、 $\{(Ba, Ca, Sr)_x(Ti, Zr, Hf)_y\}O_3$  からなる基本成分と、 $B_2O_3$  と  $SiO_2$  からなる添加成分とを含む誘電体磁器組成物が開示されている。

また、特開昭61-147406号公報には、 $\{(Ba, Ca, Sr)_x(Ti, Zr, Hf)_y\}O_3$  からなる基本

のであるにもかかわらず、誘電体層を構成している誘電体磁器組成物の比誘電率 $\epsilon$ が7000以上、誘電体損失 $\tan \delta$ が2.5%以下、抵抗率 $\rho$ が $1 \times 10^8 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上と、その電気的特性が従来のもより更に優れた磁器コンデンサ及びその製造方法を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明に係る磁器コンデンサは、誘電体磁器組成物からなる誘電体磁器層と、この誘電体磁器層を挟持している少なくとも2以上の内部電極とを備えた磁器コンデンサにおいて、

前記誘電体磁器組成物が、100.0重量部の基本成分と、0.2~5.0重量部の添加成分との混合物を焼成したものであるからなり、

前記基本成分が、



(但し、 $R$ は、 $Sc$ 、 $Y$ 、 $Gd$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Yb$ 、 $Tb$ 、 $Tm$ 及び $Lu$ から選択された1種または2種以上の元素、

$x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $k$ は、

成分と、 $B_2O_3$  と  $SiO_2$  と  $MO$  (但し、 $MO$  は  $BaO$ 、 $CaO$  及び  $SrO$  から選択された1種または2種以上の酸化物) からなる添加成分とを含む誘電体磁器組成物が開示されている。

これらの公報に開示されている誘電体磁器組成物は、還元性雰囲気中における1200℃以下の比較的低い温度の焼成で得ることができるものであるが、その比誘電率 $\epsilon$ は5000以上、抵抗率 $\rho$ は $1 \times 10^8 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。

[発明が解決しようとする課題]

ところで、近年における電子回路の高密度化への進展は著しく、積層磁器コンデンサの小型化の要求は非常に強い。

このため、積層磁器コンデンサの誘電体層を構成する誘電体磁器組成物の比誘電率 $\epsilon$ を、他の電気的特性を悪化させることなく、上記各公報に開示されている誘電体磁器組成物の比誘電率 $\epsilon$ よりも更に増大させることが望まれていた。

そこで、本発明の目的は、非酸化性雰囲気中における1200℃以下の温度の焼成で得られるも

$$0 \leq x \leq 0.27$$

$$0.05 \leq y \leq 0.26$$

$$0.002 \leq z \leq 0.04$$

$$1.00 \leq k \leq 1.04$$

を満足する数値)であり、

前記添加成分が $Li_2O$ と $SiO_2$ と $MO$ (但し、 $MO$ は $BaO$ 、 $SrO$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 及び $ZnO$ から選択された1種または2種以上の酸化物)からなり、

前記 $Li_2O$ と前記 $SiO_2$ と前記 $MO$ との組成範囲が、これらの組成をモル%で示す三角図において、

前記 $Li_2O$ が1モル%、前記 $SiO_2$ が80モル%、前記 $MO$ が19モル%の組成を示す第1の点Aと、

前記 $Li_2O$ が1モル%、前記 $SiO_2$ が39モル%、前記 $MO$ が60モル%の組成を示す第2の点Bと、

前記 $Li_2O$ が30モル%、前記 $SiO_2$ が30モル%、前記 $MO$ が40モル%の組成を示す

## 特開平 4-25005(4)

第3の点Cと、

前記Li<sub>2</sub>Oが50モル%、前記SiO<sub>2</sub>が50モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第4の点Dと、

前記Li<sub>2</sub>Oが20モル%、前記SiO<sub>2</sub>が80モル%、前記MOが0モル%の組成を示す第5の点Eと

をこの順に結ぶ5本の直線で囲まれた領域内にあるものである。

ここで、基本成分の組成式中におけるCaの原子数の割合、すなわちxの値を $0 \leq x \leq 0.27$ としたのは、xの値が、 $0 \leq x \leq 0.27$ の場合には、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、0.27を超えた場合には、焼成温度が1250℃と高くなり、比誘電率ε<sub>r</sub>も7000未満となるからである。

また、基本成分の組成式中におけるZrの原子数の割合、すなわちyの値を $0.05 \leq y \leq 0.26$ としたのは、yの値が、 $0.05 \leq y \leq 0.26$ の場合には、所望の電気的特性を有す

11

の場合には、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、1.00未満になった場合には、抵抗率ρが $1 \times 10^3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 未満と、大幅に低くなり、1.04を超えた場合には、緻密な焼結体を得ることができないからである。

なお、基本成分の組成式中におけるR成分のうちで、Tb、Tm及びLuは後記する第1表中に記載しなかったが、これらも他のR成分と同様の作用効果を有するものである。

また、基本成分の中には、本発明の目的を阻害しない範囲で微量のMnO<sub>2</sub>（好ましくは0.05～0.1重量%）等の酸化剤を添加し、焼結性を向上させてもよい。また、その他の物質を必要に応じて添加してもよい。

また、基本成分を得るための出発原料としては、実施例で示した以外の酸化物を使用してもよいし、水酸化物またはその他の化合物を使用してもよい。

次に、添加成分の添加量を、100重量部の基本成分に対して0.2～5.0重量部としたの

13

る焼結体を得ることができるが、この範囲から外れた場合には、比誘電率ε<sub>r</sub>が7000未満となるからである。

また、基本成分の組成式中におけるRの原子数の割合、すなわちzの値を $0.002 \leq z \leq 0.04$ としたのは、zの値が、 $0.002 \leq z \leq 0.04$ の場合には所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、0.002未満になった場合には、誘電体損失tanδが大幅に悪化し、抵抗率ρも $1 \times 10^3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 未満となり、また、0.04を超えた場合には、焼成温度が1250℃であっても緻密な焼結体を得ることができないからである。

なお、R成分のSc、Y、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、Tb、Tm及びLuはほぼ同様に働き、これ等から選択された1つを使用しても、または複数を併用しても同様な結果が得られる。

基本成分の組成式中における{(Ba、Ca)}の割合、すなわちkの値を $1.00 \leq k \leq 1.04$ としたのは、kの値が、 $1.00 \leq k \leq 1.04$

12

は、添加成分の添加量がこの範囲内にある場合は1190～1200℃の焼成で所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、0.2重量部未満になると、焼成温度が1250℃であっても緻密な焼結体を得ることができないし、また、5.0重量部を超えると、比誘電率ε<sub>r</sub>が7000未満となるからである。

添加成分の組成を、Li<sub>2</sub>OとSiO<sub>2</sub>とMOとの組成をモル%で示す三角図において、前記した点A～Eをこの順に結ぶ5本の直線で囲まれた領域内としたのは、添加成分の組成をこの範囲内のものとするれば、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、添加成分の組成をこの範囲外とするれば、緻密な焼結体を得ることができないからである。

なお、MO成分は、BaO、SrO、CaO、MgO、ZnOのいずれか1つであってもよいし、または適当な比率としてもよい。

次に、本発明に係る磁器コンデンサの製造方法は、前記の基本成分と添加成分とからなる未焼結

14

の磁器粉末からなる混合物を調製する工程と、前記混合物からなる未焼結磁器シートを形成する工程と、前記未焼結磁器シートを少なくとも2以上の導電性ペースト膜で挟持させた積層物を形成する工程と、前記積層物を非酸化性雰囲気中において熱処理する工程と、前記熱処理を受けた積層物を酸化性雰囲気中において熱処理する工程とを備えたものである。

ここで、非酸化性雰囲気としては、 $H_2$ や $CO$ などの還元性雰囲気のみならず、 $N_2$ や $Ar$ などの中性雰囲気であってもよい。

また、非酸化性雰囲気中における熱処理の温度は、電極材料を考慮して種々変更することができる。ニッケルを内部電極とする場合には、 $1050^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ の範囲でニッケル粒子の凝集をほとんど生じさせることなく熱処理することができる。

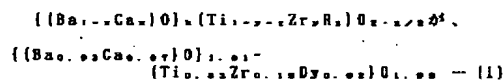
また、酸化性雰囲気中における熱処理の温度は、焼結温度より低い温度であればよく、 $500 \sim 1000^{\circ}C$ の範囲が好ましい。どのような温度

15

配合1

化合物	重量(g)
$BaCO_3$	659.89(93.93モル部相当)
$CaCO_3$	25.19(7.07 " )
$TiO_2$	236.09(83.0 " )
$ZrO_2$	65.60(15.0 " )
$Dy_2O_3$	13.23(1.0 " )

ここで、配合1の各化合物の重量(g)は、前記基本成分の組成式



となるように計算して求めた値である。

次に、前記混合物をステンレスボットに入れ、熱風式乾燥器を用い、 $150^{\circ}C$ で4時間乾燥し、この乾燥した混合物を粗粉砕し、この粗粉砕した混合物をトンネル炉を用い、大気中において約 $1200^{\circ}C$ で2時間仮焼し、前記組成式(1)で表わされる組成の基本成分の粉末を得た。

#### 添加成分の調製

また、配合2の化合物を各々秤量し、これらの

17

#### 特開平 4-25005(5)

にするかは、電極材料(ニッケル等)の酸化と誘電体磁器層の酸化とを考慮して種々変更する必要がある。後述する実施例ではこの熱処理の温度を $600^{\circ}C$ としたが、この温度に限定されるものではない。

なお、本発明は積層磁器コンデンサ以外の一般的な単層の磁器コンデンサにも勿論適用可能である。

#### 【実施例】

まず、第1表中の試料No. 1の場合について説明する。

#### 基本成分の調製

配合1の化合物を各々秤量し、これらの化合物をポットミルに、複数個のアルミナボール及び2.5ℓの水とともに入れ、15時間攪拌混合して、混合物を得た。

16

化合物をポリエチレンボットに、複数個のアルミナボール及び300mlのアルコールとともに加え、10時間攪拌混合して、混合物を得た。

配合2

化合物	重量(g)
$Li_2O$	0.44(1モル部相当)
$SiO_2$	70.99(80 " )
$BaCO_3$	11.10(3.8 " )
$CaCO_3$	14.70(9.5 " )
$MgO$	3.40(5.7 " )

ここで、配合2の各化合物の重量(g)は、 $Li_2O$ が1モル%、 $SiO_2$ が80モル%、 $MO$ が19モル%( $BaO$ (3.8モル%) +  $CaO$ (9.5モル%) +  $MgO$ (5.7モル%))の組成となるように計算して求めた値である。

また、 $MO$ のうちで $BaO$ 、 $CaO$ 及び $MgO$ の占める割合は、 $BaO$ が20モル%、 $CaO$ が50モル%、 $MgO$ が30モル%である。

次に、前記混合物を大気中において約 $1000^{\circ}C$ の温度で2時間仮焼し、これをアルミナボット

18

に複数個のアルミナボール及び300mm<sup>2</sup>の水とともに入れ、15時間粉碎し、その後、150℃で4時間乾燥させ、前記組成の添加成分の粉末を得た。

#### スラリーの調製

次に、100重量部(1000g)の前記基本成分と、2重量部(20g)の前記添加成分とをボールミルに入れ、更に、これらの基本成分と添加成分との合計重量に対して15重量%の有機バインダーと50重量%の水を入れ、これらを混合及び粉碎して誘電体磁器組成物の原料となるスラリーを得た。

ここで、有機バインダーとしては、アクリル酸エステルポリマー、グリセリン及び縮合リン酸塩の水溶液からなるものを使用した。

#### 未焼結磁器シートの形成

次に、上記スラリーを真空脱泡機に入れて脱泡処理し、この脱泡処理したスラリーをポリエステルフィルム上にリバースコートを用いて所定の厚さで塗布し、この塗布されたスラリーをこの

19

らなるパターンが長手方向に半分程ずれるようにした。

そして、更に上記のようにして積層したものの上下両面に厚さ60μmの未焼結磁器シートを各々4枚ずつ積層して積層物を得た。

#### 積層物の圧着と裁断

次に、約50℃の温度下において、この積層物に厚さ方向から約40トンの荷重を加えて、この積層物を構成している未焼結磁器シート相互を圧着させた。そして、この積層物を格子状に裁断して、50個の積層体チップを得た。

#### 積層体チップの焼成

次に、この積層体チップを雰囲気焼成が可能な炉に入れ、この炉内を大気雰囲気にし、100℃/hの速度で600℃まで昇温させ、未焼結磁器シート中の有機バインダーを焼成除去させた。

その後、炉内の雰囲気を大気雰囲気から還元雰囲気{H<sub>2</sub>(2体積%) + N<sub>2</sub>(98体積%)}に変え、炉内の温度を600℃から1150℃まで、100℃/hの速度で昇温させ、1150℃の温

21

ポリエステルフィルムとともに100℃で加熱して乾燥させ、厚さ約25μmの長尺な未焼結磁器シートを得た。そして、この長尺な未焼結磁器シートを裁断して10cm角の未焼結磁器シートを得た。

#### 導電性ペーストの調製と印刷

また、粒径平均1.5μmのニッケル粉末10gと、エチルセルロース0.9gをブチルカルビトール9.1gに溶解させたものを攪拌機に入れて10時間攪拌し、内部電極用の導電性ペーストを得た。

そして、前記未焼結磁器シートの片面にこの導電性ペーストからなるパターン(長さ14mm、幅7mm)を50個、スクリーン印刷法によって形成させ、乾燥させた。

#### 未焼結磁器シートの積層

次に、この未焼結磁器シートを、導電性ペーストからなるパターンが形成されている側を上にして2枚積層した。この積層の際、隣接する上下の未焼結磁器シート間において、導電性ペーストが

20

度を3時間保持し、その後、100℃/hの速度で降溫させ、炉内の雰囲気は大気雰囲気(酸化性雰囲気)に変え、600℃の温度を30分間保持して酸化処理を行い、その後、室温まで冷却して積層焼結体チップを得た。

#### 外部電極の形成

次に、この積層焼結体チップの対向する側面のうちで、内部電極の端部が露出している側面に一對の外部電極を形成し、第1図に示すような、三層の誘電体磁器層12、12、12と二層の内部電極14、14とからなる積層焼結体チップ15の端部に一對の外部電極16、16が形成された積層磁器コンデンサ10が得られた。

ここで、外部電極16は、前記側面に亜鉛とガラスフリット(glass frit)とビヒクル(vehicle)とからなる導電性ペーストを塗布し、この導電性ペーストを、乾燥後、大気中において550℃の温度で15分間焼き付けて亜鉛電極層18とし、更にこの亜鉛電極層18の上に無電解メッキ法で銅層20を形成し、更にこの銅層20の上に電気

22



## 特開平 4-25005(7)

メッキ法でPb-Sn半田層22を設けることによって形成した。

なお、この積層磁器コンデンサ10の誘電体磁器層12の厚さは0.02mm、一对の内部電極14、14の対向面積は5mm×5mm=25mm<sup>2</sup>である。また、焼結後の誘電体磁器層12の組成は、焼結前の基本成分及び添加成分の混合物の組成と実質的に同じである。

電気的特性の測定

次に、積層磁器コンデンサ10の電気的特性を測定し、その平均値を求めたところ、第1表に示すように、比誘電率 $\epsilon_r$ が15600、 $\tan \delta$ が1.4%、抵抗率 $\rho$ が $3.43 \times 10^{-8} \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

なお、電気的特性は次の要領で測定した。

(A) 比誘電率 $\epsilon_r$ は、温度20℃、周波数1kHz、電圧(実効値)1.0Vの条件で静電容量を測定し、この測定値と、一对の内部電極14、14の対向面積(25mm<sup>2</sup>)と一对の内部電極14、14間の誘電体磁器層12の厚さ

23

割合が、1-y-zの欄には基本成分の組成式におけるTiの原子数の割合が、yの欄には基本成分の組成式におけるZrの原子数の割合が、zの欄には基本成分の組成式におけるRの原子数の割合が、kの欄には基本成分の組成式における{(Ba,...Ca)O}の割合が示されている。

また、zの欄のSc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Ybは基本成分の組成式中におけるRの内容を示し、これ等の元素の各欄にはこれ等の元素の原子数の割合が示され、合計の欄にはこれ等の元素の原子数の割合の合計値(z値)が示されている。

また、添加成分の内容の欄の添加量は基本成分100重量部に対する重量部で示され、MOの内容の欄にはBaO, SrO, CaO, MgO, ZnOの割合がモル%で示されている。

(0.02mm)から計算で求めた。

(B) 誘電体損失 $\tan \delta$ (%)は、上記した比誘電率 $\epsilon_r$ の測定の場合と同一の条件で測定した。

(C) 抵抗率 $\rho$ (M $\Omega \cdot \text{cm}$ )は、温度20℃においてDC100Vを1分間印加した後に、一对の外部電極16、16間の抵抗値を測定し、この測定値と寸法とに基づいて計算で求めた。

以上、試料No. 1について述べたが、試料No. 2~87についても、基本成分及び添加成分の組成を第1表の左欄に示すように変え、還元性雰囲気中における焼成温度を第1表の右欄に示すように変えた他は、試料No. 1と全く同一の方法で積層磁器コンデンサを作成し、同一の方法で電気的特性を測定した。

試料No. 2~87の電気的特性は第1表の右欄に示す通りとなった。

なお、第1表において、1-xの欄には基本成分の組成式におけるBaの原子数の割合が、xの欄には基本成分の組成式におけるCaの原子数の

24

## 特開平 4-25005(8)

第1表(1)

試料 No	基本成分の内容												添加成分の内容										特 性			
	(Ba) 1-x	(Ca) x	(Ti) 1-y-z	(Zr) y	(Z)								k	添加量 重量部	組成 (%)		30 の内容 (wt%)				焼成 温度 (°C)					
					Sc	Y	Gd	Dy	Er	Yb	合計	Li <sub>2</sub> O			SiO <sub>2</sub>	Mo	BaO	SrO	CaO	MgO		ZnO				
1	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	1	80	18	20	0	50	30	0	1150	15800	1.4	3.43×10 <sup>4</sup>
2	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	1	38	60	20	0	50	30	0	1160	15200	1.5	3.67×10 <sup>4</sup>
3	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	30	30	40	20	0	50	30	0	1140	15700	1.3	2.88×10 <sup>4</sup>
4	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	50	50	0	0	0	0	0	0	1140	16100	1.5	2.92×10 <sup>4</sup>
5	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	30	30	0	0	0	0	0	0	1140	16400	1.5	3.12×10 <sup>4</sup>
6	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	10	50	40	20	0	50	30	0	1180	15800	1.3	3.23×10 <sup>4</sup>
7	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	30	40	30	20	0	50	30	0	1150	15300	1.4	2.68×10 <sup>4</sup>
8	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	20	50	20	20	0	50	30	0	1140	15700	1.2	3.00×10 <sup>4</sup>
9	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	35	35	0	0	0	0	0	0	1140	15000	1.5	2.91×10 <sup>4</sup>
10	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	1	38	40	20	0	50	30	0	1150	15500	1.2	2.92×10 <sup>4</sup>
11	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	1	35	14	20	0	50	30	0	1250	顕微な焼結体得られず		
12	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	20	28	51	20	0	50	30	0	1250	顕微な焼結体得られず		
13	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	50	30	20	20	0	50	30	0	1250	顕微な焼結体得られず		
14	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	60	30	10	20	0	50	30	0	1250	顕微な焼結体得られず		
15	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	60	40	0	0	0	0	0	0	1250	顕微な焼結体得られず		
16	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	10	90	0	0	0	0	0	0	1250	顕微な焼結体得られず		
17	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	20	60	20	100	0	0	0	0	1140	15200	1.3	3.33×10 <sup>4</sup>
18	0.93	0.07	0.83	0.15	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	2.0	20	80	20	0	100	0	0	0	1140	15100	1.4	2.91×10 <sup>4</sup>

※ 焼印を付した試料は比較例

## 特開平 4-25005(9)

第1表(2)

試料 No	基本成分の内容										添加成分の内容										特性			
	(Ba)	(Ca)	(Ti)	(Zr)	(Hf)					Σ	添加量 重量部	組成 (%)	組成 (%)	組成 (%)	組成 (%)	焼成温度 (°C)	ε	tan δ (%)	延焼率 ρ (N/mm)					
	1-x	x	1-y-z	y	Sc	Y	Gd	Dy	Er											Yb	合計	Li <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	MO
19	0.93	0.07	0.93	0.15	0	0	0.02	0	0	0.02	1.01	2.0	20	80	20	0	0	100	0	1140	15500	1.2	3.31×10 <sup>4</sup>	
20	0.93	0.07	0.93	0.15	0	0	0.02	0	0	0.02	1.01	2.0	20	80	20	0	0	100	0	1140	15500	1.2	3.31×10 <sup>4</sup>	
21	0.93	0.07	0.93	0.15	0	0	0.02	0	0	0.02	1.01	2.0	20	80	20	0	0	100	0	1140	15500	1.2	3.31×10 <sup>4</sup>	
22	0.93	0.07	0.93	0.15	0	0	0.02	0	0	0.02	1.01	2.0	20	80	20	0	0	100	0	1140	15500	1.3	3.21×10 <sup>4</sup>	
23	0.93	0.07	0.93	0.15	0	0	0.02	0	0	0.02	1.01	2.0	20	80	20	20	20	20	20	1140	15500	1.4	2.85×10 <sup>4</sup>	
24	0.93	0.07	0.93	0.15	0	0	0.02	0	0	0.02	1.01	2.0	20	80	20	40	10	20	10	1140	15000	1.4	3.03×10 <sup>4</sup>	
25	0.93	0.07	0.93	0.15	0	0	0.02	0	0	0.02	1.01	0	0	0	0	0	0	0	0	1250	顕著な焼結体得られず			
26	0.93	0.07	0.93	0.15	0	0	0.02	0	0	0.02	1.01	0.3	15	75	10	30	10	10	30	20	1190	14000	2.1	2.13×10 <sup>4</sup>
27	0.93	0.07	0.93	0.15	0	0	0.02	0	0	0.02	1.01	1.0	15	75	10	30	10	10	30	20	1170	15100	1.7	2.39×10 <sup>4</sup>
28	0.93	0.07	0.93	0.15	0	0	0.02	0	0	0.02	1.01	3.0	15	75	10	30	10	10	30	20	1140	14200	1.2	3.03×10 <sup>4</sup>
29	0.93	0.07	0.93	0.15	0	0	0.02	0	0	0.02	1.01	5.0	15	75	10	30	10	10	30	20	1090	9930	0.7	4.73×10 <sup>4</sup>
30	0.93	0.07	0.93	0.15	0	0	0.02	0	0	0.02	1.01	7.0	15	75	10	30	10	10	30	20	1070	5460	0.9	1.55×10 <sup>4</sup>
31	0.80	0.20	0.81	0.18	0	0.01	0	0	0	0.01	1.03	0	0	0	0	0	0	0	0	1250	顕著な焼結体得られず			
32	0.80	0.20	0.81	0.18	0	0.01	0	0	0	0.01	1.03	0.3	30	40	30	0	60	50	0	1200	10120	1.0	3.98×10 <sup>4</sup>	
33	0.80	0.20	0.81	0.18	0	0.01	0	0	0	0.01	1.03	1.0	30	40	30	0	60	50	0	1170	9530	0.9	4.93×10 <sup>4</sup>	
34	0.80	0.20	0.81	0.18	0	0.01	0	0	0	0.01	1.03	3.0	30	40	30	0	60	50	0	1140	8340	0.7	5.33×10 <sup>4</sup>	
35	0.80	0.20	0.81	0.18	0	0.01	0	0	0	0.01	1.03	5.0	30	40	30	0	60	50	0	1100	7210	0.7	6.03×10 <sup>4</sup>	
36	0.80	0.20	0.81	0.18	0	0.01	0	0	0	0.01	1.03	7.0	30	40	30	0	60	60	0	1060	5620	0.6	7.93×10 <sup>4</sup>	
37	1.00	0	0.94	0.12	0	0	0	0.03	0	0.03	1.02	2.0	10	60	40	20	20	20	20	1140	16200	1.7	1.47×10 <sup>4</sup>	

※印を付した試料は比較例

特開平 4-25005(10)

第1表(3)

試料 No	基本成分の内容										添加成分の内容										特 性				
	(Ba)	(Ca)	(Ti)	(Zr)	(Z)							添加量 重量部	組成 (wt%)				組成 (wt%)				tan δ (%)	ε	抵抗率 ρ (Ω・cm)		
					Se	Y	Gd	Dy	Er	Yb	合計		Li <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	BaO	SrO	CaO	MgO	ZnO					
37	0.93	0.02	0.94	0.13	0	0	0	0.03	0	0	0.03	1.02	2.0	20	50	40	20	20	20	20	1160	15500	1.4	2.89×10 <sup>6</sup>	
38	0.90	0.10	0.84	0.13	0	0	0	0.03	0	0	0.03	1.02	2.0	10	60	40	20	20	20	20	1160	13500	1.2	3.57×10 <sup>6</sup>	
39	0.80	0.20	0.84	0.13	0	0	0	0.03	0	0	0.03	1.02	2.0	10	60	40	20	20	20	20	1160	10300	1.0	3.95×10 <sup>6</sup>	
40	0.73	0.27	0.84	0.13	0	0	0	0.03	0	0	0.03	1.02	2.0	10	60	40	20	20	20	20	1160	7470	0.7	6.21×10 <sup>6</sup>	
41	0.70	0.30	0.84	0.13	0	0	0	0.03	0	0	0.03	1.02	2.0	10	60	40	20	20	20	20	1250	5360	0.6	8.21×10 <sup>6</sup>	
42	1.00	0	0.79	0.20	0	0	0	0	0	0	0.01	0.01	1.00	2.0	20	60	20	0	100	0	0	1120	12400	1.1	3.66×10 <sup>6</sup>
43	0.98	0.02	0.79	0.20	0	0	0	0	0	0	0.01	0.01	1.00	3.0	20	60	20	0	100	0	0	1140	12800	0.9	4.05×10 <sup>6</sup>
44	0.90	0.10	0.79	0.20	0	0	0	0	0	0	0.01	0.01	1.00	3.0	20	60	20	0	100	0	0	1160	11600	0.7	3.73×10 <sup>6</sup>
45	0.80	0.20	0.79	0.20	0	0	0	0	0	0	0.01	0.01	1.00	3.0	20	60	20	0	100	0	0	1180	8990	0.6	4.52×10 <sup>6</sup>
46	0.73	0.27	0.79	0.20	0	0	0	0	0	0	0.01	0.01	1.00	3.0	20	60	20	0	100	0	0	1180	7260	0.6	5.85×10 <sup>6</sup>
47	0.70	0.30	0.79	0.20	0	0	0	0	0	0	0.01	0.01	1.00	3.0	20	60	20	0	100	0	0	1280	5180	0.4	6.26×10 <sup>6</sup>
48	0.95	0.05	0.85	0.03	0	0	0	0.02	0	0	0	0.02	1.01	1.0	36	40	30	0	0	100	0	1170	9540	1.9	6.07×10 <sup>6</sup>
49	0.95	0.05	0.82	0.05	0	0	0.02	0	0	0	0	0.02	1.01	1.0	30	40	30	0	0	100	0	1170	10110	1.7	5.89×10 <sup>6</sup>
50	0.95	0.05	0.83	0.15	0	0	0.02	0	0	0	0	0.02	1.01	1.0	30	40	30	0	0	100	0	1170	10200	1.4	3.48×10 <sup>6</sup>
51	0.95	0.05	0.72	0.25	0	0	0.02	0	0	0	0	0.02	1.01	1.0	30	40	30	0	0	100	0	1175	12610	0.6	3.88×10 <sup>6</sup>
52	0.95	0.05	0.69	0.29	0	0	0.02	0	0	0	0	0.02	1.01	1.0	30	40	30	0	0	100	0	1170	9810	0.4	7.85×10 <sup>6</sup>
53	0.87	0.13	0.83	0.03	0	0.04	0	0	0	0	0	0.04	1.03	2.0	35	55	10	100	0	0	0	1150	5540	1.4	6.72×10 <sup>6</sup>
54	0.87	0.13	0.81	0.05	0	0.04	0	0	0	0	0	0.04	1.03	3.0	35	55	10	100	0	0	0	1150	8210	2.1	5.13×10 <sup>6</sup>

黒印を付した試験は比較例

## 特開平 4-25005(11)

第1表(4)

試料 No	基本成分の内容												添加成分の内容											特 性 値			
	(Ba) 1-x	(Ca) x	(Ti) 1-y-z	(Zr) y	(R) z								k	添加量 重量部	組成 (%)		MO の内容 (wt%)					焼成 温度 (°C)	ε	tan δ (%)	抵抗率 ρ (Ω・cm)		
					Sc	Y	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	合計			Li <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	MO	BaO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO					ZnO	
55	0.87	0.13	0.81	0.19	0.04	0	0	0	0	0	0	0.04	1.03	3.0	35	55	10	100	0	0	0	0	1180	12810	1.5	3.85×10 <sup>-4</sup>	
56	0.87	0.13	0.70	0.28	0.04	0	0	0	0	0	0	0.04	1.03	3.0	35	55	10	100	0	0	0	0	1150	8530	0.5	5.64×10 <sup>-4</sup>	
57	0.87	0.13	0.87	0.28	0.04	0	0	0	0	0	0	0.04	1.03	3.0	35	55	10	100	0	0	0	0	1150	8210	0.2	8.14×10 <sup>-4</sup>	
58	0.93	0.07	0.87	0.12	0.01	0	0	0	0	0	0	0.01	1.02	0.5	10	50	40	20	20	20	20	20	1180	14700	1.2	3.87×10 <sup>-4</sup>	
59	0.93	0.07	0.87	0.12	0.01	0	0	0	0	0	0	0.01	1.02	0.5	10	50	40	20	20	20	20	20	1150	15100	1.2	3.55×10 <sup>-4</sup>	
60	0.93	0.07	0.87	0.12	0	0.01	0	0	0	0	0	0.01	1.02	0.5	10	50	40	20	20	20	20	20	1150	14400	1.1	3.42×10 <sup>-4</sup>	
61	0.93	0.07	0.87	0.12	0	0	0.01	0	0	0	0	0.01	1.02	0.5	10	50	40	20	20	20	20	20	1150	15200	1.0	2.99×10 <sup>-4</sup>	
62	0.93	0.07	0.87	0.12	0	0	0.01	0	0	0	0	0.01	1.02	0.5	10	50	40	20	20	20	20	20	1150	15000	1.1	2.98×10 <sup>-4</sup>	
63	0.93	0.07	0.87	0.12	0	0	0	0.01	0	0	0	0.01	1.02	0.5	10	50	40	20	20	20	20	20	1150	14400	1.0	3.54×10 <sup>-4</sup>	
64	0.93	0.07	0.87	0.12	0	0	0	0	0	0.01	0	0.01	1.02	0.5	10	50	40	20	20	20	20	20	1150	14200	0.8	2.91×10 <sup>-4</sup>	
65	0.93	0.07	0.87	0.12	0	0.005	0.005	0	0	0	0	0.01	1.02	0.5	10	50	40	20	20	20	20	20	1150	15000	1.1	3.51×10 <sup>-4</sup>	
66	0.93	0.07	0.87	0.12	0	0.002	0.002	0.004	0.004	0.004	0.004	0.01	1.02	0.5	10	50	40	20	20	20	20	20	1150	14500	0.9	3.70×10 <sup>-4</sup>	
67	0.85	0.15	0.929	0.07	0	0	0	0	0	0.001	0.001	0.01	1.01	2.0	35	75	15	0	0	100	0	0	1150	6420	18.4	1.72×10 <sup>-4</sup>	
68	0.85	0.15	0.928	0.07	0	0	0	0	0	0.002	0.002	0.02	1.01	2.0	35	75	15	0	0	100	0	0	1150	7510	1.3	5.53×10 <sup>-4</sup>	
69	0.85	0.15	0.925	0.07	0	0	0	0	0	0.005	0.005	0.05	1.01	2.0	35	75	15	0	0	100	0	0	1150	7550	1.2	5.64×10 <sup>-4</sup>	
70	0.85	0.15	0.91	0.07	0	0	0	0	0	0.02	0.02	0.02	1.01	2.0	35	75	15	0	0	100	0	0	1150	12100	1.5	5.53×10 <sup>-4</sup>	
71	0.85	0.15	0.89	0.07	0	0	0	0	0	0.04	0.04	0.04	1.01	2.0	35	75	15	0	0	100	0	0	1150	15200	2.0	3.17×10 <sup>-4</sup>	
72	0.85	0.15	0.87	0.07	0	0	0	0	0	0.06	0.06	0.06	1.01	2.0	35	75	15	0	0	100	0	0	1150	15200	2.0	3.17×10 <sup>-4</sup>	

空白を付した試料は比較例

特開平 4-25005(12)

第1表 (B)

試料 No	基本成分の内容											添加成分の内容						特 性							
	(Ba) 1-x	(Ca) x	(Ti) 1-y-z	(Zr) y	(R) z							k	添加量 重量部	組成 (%)		MO の内容 (%)		焼成 温度 [°C]	ε <sub>s</sub>	tan δ (%)	比抵抗 ρ (Ω・cm)				
					Sc	Y	Gd	Dy	Ho	Er	Tb			合計	Li <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	MO					BaO	SrO	CaO	MgO
73	0.96	0.04	0.888	0.12	0	0	0.001	0	0	0.001	1.02	4.0	30	40	30	0	60	80	0	0	1130	9210	17.1	2.15×10 <sup>4</sup>	
74	0.96	0.04	0.866	0.12	0	0	0.002	0	0	0.002	1.02	4.0	30	40	30	0	60	80	0	0	1180	10800	1.4	3.94×10 <sup>4</sup>	
75	0.96	0.04	0.85	0.13	0	0	0.02	0	0	0.02	1.02	4.0	30	40	30	0	60	60	0	0	1150	11300	1.3	4.23×10 <sup>4</sup>	
76	0.96	0.04	0.83	0.13	0	0	0.04	0	0	0.04	1.02	4.0	30	40	30	0	50	50	0	0	1180	9270	2.1	4.43×10 <sup>4</sup>	
77	0.96	0.04	0.81	0.13	0	0	0.08	0	0	0.08	1.02	4.0	30	40	80	0	60	60	0	0	1260	焼成後焼結体得られず			
78	0.96	0.03	0.81	0.13	0	0	0	0.01	0	0.01	0.99	1.0	20	55	25	20	0	60	30	0	1160	19200	16.5	3.92×10 <sup>4</sup>	
79	0.96	0.05	0.81	0.18	0	0	0	0.01	0	0.01	1.00	1.0	20	55	25	20	0	50	30	0	1160	18500	1.7	1.99×10 <sup>4</sup>	
80	0.96	0.05	0.81	0.18	0	0	0	0.01	0	0.01	1.02	1.0	20	55	25	20	0	50	30	0	1160	18300	1.6	2.80×10 <sup>4</sup>	
81	0.96	0.05	0.81	0.18	0	0	0	0.01	0	0.01	1.04	1.0	20	55	25	20	0	50	30	0	1190	18600	1.7	2.60×10 <sup>4</sup>	
82	0.96	0.05	0.81	0.18	0	0	0	0.01	0	0.01	1.05	1.0	20	55	25	20	0	60	30	0	1250	焼成後焼結体得られず			
83	0.90	0.10	0.795	0.20	0	0	0	0.005	0	0.005	0.99	0.5	20	65	25	20	0	60	30	0	1170	19100	25.9	2.35×10 <sup>4</sup>	
84	0.90	0.10	0.795	0.20	0	0	0	0.005	0	0.005	1.00	0.5	20	65	25	20	0	60	30	0	1170	19000	2.2	2.19×10 <sup>4</sup>	
85	0.90	0.10	0.795	0.20	0	0	0	0.005	0	0.005	1.03	0.5	20	65	25	20	0	60	30	0	1180	18400	1.8	2.87×10 <sup>4</sup>	
86	0.90	0.10	0.795	0.20	0	0	0	0.005	0	0.005	1.04	0.5	20	65	25	20	0	60	30	0	1200	17600	1.6	3.02×10 <sup>4</sup>	
87	0.90	0.10	0.795	0.20	0	0	0	0.005	0	0.005	1.05	0.5	20	65	25	20	0	60	30	0	1250	焼成後焼結体得られず			

※印を付した試料は比較用

## 特開平 4-25005(13)

第1表から明らかなように、本発明に従う試料によれば、非酸化性雰囲気中における1200℃以下の焼成で、比誘電率 $\epsilon_r$ が7000以上、誘電体損失 $\tan \delta$ が2.5%以下、抵抗率 $\rho$ が $1 \times 10^4 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を備えた磁器コンデンサを得ることができるものである。

これに対し、No. 11~16, 24, 29, 30, 35, 41, 47, 48, 52, 53, 57, 67, 72, 73, 77, 78, 82, 83及び87の試料によれば、所望の電気的特性を有する磁器コンデンサを得ることができない。従って、これらのNo.の試料は本発明の範囲外のものである。

次に、本発明に係る磁器コンデンサに用いられている誘電体磁器組成物の組成範囲の限定理由について説明する。

まず、基本成分の組成式中におけるCaの原子数の割合、すなわちxの値について説明する。

xの値が、試料No. 40及び46に示すよう

31

特性の焼結体を得ることができるが、試料No. 52及び57に示すように、0.29の場合には、比誘電率 $\epsilon_r$ が7000未満となる。従って、yの値の上限は0.26である。

次に、基本成分の組成式中におけるRの原子数の割合、すなわちzの値について説明する。

zの値が、試料No. 68及び74に示すように、0.002の場合には所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、試料No. 67及び73に示すように、0.001の場合には、誘電体損失 $\tan \delta$ が大幅に悪化し、抵抗率 $\rho$ も $1 \times 10^4 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 未満となる。従って、zの値の下限は0.002である。

一方、zの値が、試料No. 71及び76に示すように、0.04の場合には所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、試料No. 72及び77に示すように、0.06の場合には、焼成温度が1250℃であっても緻密な焼結体を得ることができない。従って、zの値の上限は0.04である。

33

に、0.27の場合には、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、試料No. 41及び47に示すように、0.30の場合には、焼成温度が1250℃と高くなり、比誘電率 $\epsilon_r$ も7000未満となる。従って、xの値の上限は0.27である。

また、Caは温度特性を平坦にする作用及び抵抗率 $\rho$ を向上させる作用を有するが、xの値が零であっても所望の電気的特性の焼結体を得ることができる。従って、xの値の下限は零である。

次に、基本成分の組成式中におけるZrの原子数の割合、すなわちyの値について説明する。

yの値が、試料No. 49及び54に示すように、0.05の場合には、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、試料No. 48及び53に示すように、0.03の場合には、比誘電率 $\epsilon_r$ が7000未満となる。従って、yの値の下限は0.05である。

一方、yの値が、試料No. 51及び56に示すように、0.26の場合には所望の電気的

32

なお、R成分のSc, Y, Dy, Ho, Er, Ybは互にx同様に働き、これ等から選択された1つを使用しても、または複数を使用しても同様な結果が得られる。

次に、基本成分の組成式中における $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_0$ の割合、すなわちkの値について説明する。

kの値が、試料No. 79及び84に示すように、1.00の場合には、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、試料No. 78及び83に示すように、0.99の場合には、抵抗率 $\rho$ が $1 \times 10^4 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 未満と、大幅に低くなる。従って、kの値の下限は1.00である。

一方、kの値が、試料No. 81及び86に示すように、1.04の場合には所望の電気的特性の焼結体を得ることができるが、試料No. 82及び87に示すように、1.05の場合には、緻密な焼結体を得ることができない。従って、kの値の上限は1.04である。

34

## 特開平 4-25005(14)

次に、添加成分の添加量について説明する。

添加成分の添加量が、試料No. 25及び31に示すように、100重量部の基本成分に対して0.2重量部の場合には、1190～1200℃の焼成で所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、添加成分の添加量が零の場合には、試料No. 24及び30に示すように、焼成温度が1250℃であっても緻密な焼結体を得ることができない。従って、添加成分の下限値は、100重量部の基本成分に対して0.2重量部である。

一方、添加成分の添加量が、試料No. 28及び34に示すように、100重量部の基本成分に対して5重量部の場合には、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、添加成分の添加量が、試料No. 29及び35に示すように、100重量部の基本成分に対して7重量部の場合には、比誘電率 $\epsilon_r$ が7000未満となる。従って、添加成分の添加量の上限値は、100重量部の基本成分に対して5重量部である。

35

る。

添加成分の組成をこの範囲内のものとすれば、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができる。一方、試料No. 11～16のように、添加成分の組成を本発明で特定した範囲外とすれば、緻密な焼結体を得ることができない。

なお、MO成分は、例えば試料No. 17～21に示すように、BaO, SrO, CaO, MgO, ZnOのいずれか1つであってもよいし、または他の試料に示すように適当な比率としてもよい。

## 〔発明の効果〕

本発明によれば、磁器コンデンサの誘電体層を構成している誘電体磁器組成物の組成を前述したように構成したので、非酸化性雰囲気中における1200℃以下の焼成であるにもかかわらず、その比誘電率 $\epsilon_r$ を7000～19400と飛躍的に向上させることができ、従って、磁器コンデンサの小型大容量化を図ることが可能になった。

そして、磁器コンデンサの小型大容量化を図る

37

次に添加成分の好ましい組成範囲について説明する。

添加成分の好ましい組成範囲は、第2図のLi<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MOの組成比を示す三角図に基づいて決定することができる。

三角図の第1の点Aは、試料No. 1のLi<sub>2</sub>Oが1モル%、SiO<sub>2</sub>が80モル%、MOが19モル%の組成を示し、第2の点Bは、試料No. 2のLi<sub>2</sub>Oが1モル%、SiO<sub>2</sub>が39モル%、MOが60モル%の組成を示し、第3の点Cは、試料No. 3のLi<sub>2</sub>Oが30モル%、SiO<sub>2</sub>が30モル%、MOが40モル%の組成を示し、第4の点Dは、試料No. 4のLi<sub>2</sub>Oが50モル%、SiO<sub>2</sub>が50モル%、MOが0モル%の組成を示し、第5の点Eは、試料No. 5のLi<sub>2</sub>Oが20モル%、SiO<sub>2</sub>が80モル%、MOが0モル%の組成を示す。

本発明の組成範囲に属する試料の添加成分は、第2図に示す三角図の第1～5の点A～Eをこの順に結ぶ5本の直線で囲まれた範囲内となってい

36

ことができるようになったので、ニッケル等の卑金属の導電性ペーストを内部電極の形成に用いることと相まって、磁器コンデンサの低コスト化を図ることが可能になった。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例に係る積層型磁器コンデンサの断面図、第2図は添加成分の組成範囲を示す三角図である。

- |             |         |
|-------------|---------|
| 12—誘電体磁器層   | 14—内部電極 |
| 15—積層焼結体チップ | 16—外部電極 |
| 18—亜鉛電極層    | 20—銅層   |
| 22—Pb-Sn半田層 |         |

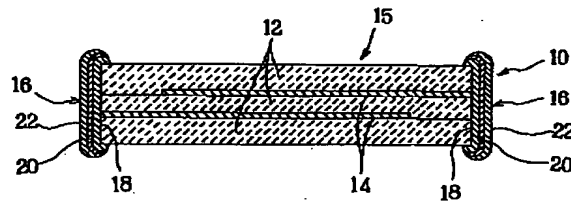
代理人 井理士 藤田 法明

38



特開平 4-25005 (15)

第 1 図



第 2 図

